

NH_2^- , comme OH^- sont de **très mauvais groupes partants**. Les **ions ammoniums R_3NH^+** sont cependant de très **bons électrophiles** (déficitaires en électrons). On retrouve l'analogie avec l'alcool protoné mais la **polarisation moindre de C-N comparée à C-O** rendent les conditions opératoires **plus dures** pour réaliser le même type d'opérations.



En milieu basique, les ammoniums **quaternaires** peuvent aboutir à la **formation d'alcools** selon le mécanisme de $\text{S}_{\text{N}}2$. Ici, l'**ammonium** tétrasubstitué peut, avec l'utilisation du **nucléophile adapté** (ex HO^-), jouer le rôle du **nucléofuge** et

former l'alcool correspondant et l'amine correspondante. Il y a une **balance** entre l'**amine quaternaire** qui est un **bon partant** et le NH_2^- , **mauvais partant**.

Ces amines vont se retrouver dans les mécanismes vus précédemment (substitutions nucléophiles, acide-base) de façon analogue aux alcools bien qu'il y ait des différences de réactivité sur le nucléophile et de basicité.

II. Alcènes

1. Généralités

Les alcènes sont des **hydrocarbures insaturés** ayant **au moins une double liaison C=C**, aussi appelés **hydrocarbures éthyléniques** ou **oléfines**. Le carbone sera hybridé sp^2 : **trois orbitales sp^2** dans le **même plan**, ++ (géométrie trigonale) et une **orbitale p pure perpendiculaire** permettant la formation de la double liaison avec son nuage électronique se répartissant sur la molécule.

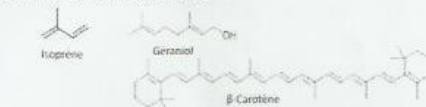
Energies de liaison:

	C-C	C=C	Liaison π
kJ mol ⁻¹	347	615	268

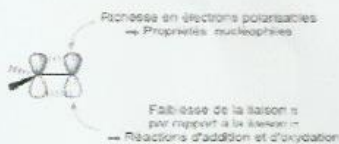
Plus l'**énergie de liaison** est forte, plus la liaison est **solide** et plus elle est **courte** ++.

La **liaison π** possède une **énergie de liaison plus faible** (268Kj/mol) et est **plus fragile** que les liaisons C-C et C=C ++. La **liaison π** sera donc **plus susceptible** de participer à des réactions.

Exemples d'alcènes issus du milieu naturel



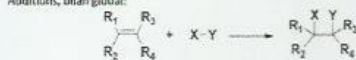
Les alcènes sont **très présents** dans le milieu naturel, surtout ceux qui appartiennent à la famille des terpènes dont le motif élémentaire est l'**isoprène**.



La **double liaison** présente une **richesse en électrons +++** facilement polarisables et confère des **propriétés nucléophiles** fortes. De plus, la **faiblesse de la liaison π** par rapport à la liaison σ va la rendre susceptible de subir des réactions **d'addition** ou **d'oxydation**.

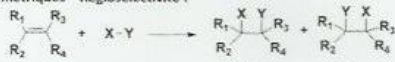
2. Introduction à la réactivité des alcènes

Additions, bilan global:



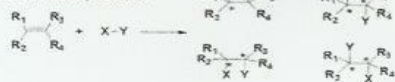
La réaction d'**addition** pour les composés **non symétriques** pose des problèmes de **régiosélectivité** et de **stéréospécificité**.

Alcènes non symétriques – Régiosélectivité ?



➤ **Régiosélectivité** : où vont se placer les produits, à gauche, à droite ? Vaut **exclusivement** pour les composés **asymétriques**.

stéréospécificité ? Addition Syn ou Anti



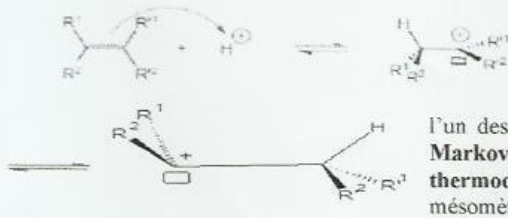
➤ **Stéréospécificité** : **syn** (les produits se placent dans le même côté du plan de l'alcène) ou **anti** (de part et d'autre du plan de la double liaison). La stéréospécificité est **aussi** présente pour les composés **symétriques**.

3. Additions des acides halogènes HX sur les alcènes (=hydrohalogénéation)

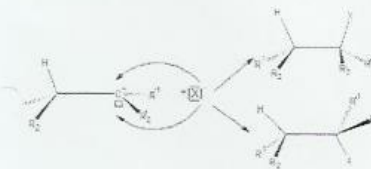
Ce sont les additions les plus courantes pour les alcènes.

Les acides halogénés sont des acides **forts**. On a un équilibre fortement déplacé vers la **forme ionique**.

$HX \rightleftharpoons H^+ + X^-$ Si on est en présence d'un HX, on est en présence d'un électrophile assez marqué (H^+). L'alcène, du fait de la richesse des électrons de sa double liaison, va faire office de nucléophile en attaquant le H^+ (et créant un carbocation).



1^{ère} étape : Attaque de l'alcène sur l'hydrogène lié à l'halogène → perte de la double liaison : on fait face à un problème de **régiosélectivité** si notre alcène n'est **pas symétrique**. **L'hydrogène** va pouvoir s'additionner sur l'un des deux côtés de la liaison mais devra **respecter** la règle de **Markovnikov** ++ qui est de former le **carbocation le plus stable thermodynamiquement** (souvent le plus substitué mais // effets mésomères !)



2^{ème} étape : Attaque de l'halogénure sur le carbocation. Pour rappel, le **carbocation** est **plan**. L'attaque va donc pouvoir se faire sur le dessous ou le dessus. On va avoir un mélange **équimolaire** de deux produits

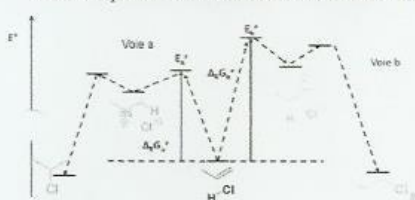
A. Digression sur la régiosélectivité



Ex : on prend comme réactifs un alcène et un acide halogéné. On pourra potentiellement insérer l'hydrogène

- au niveau terminal, et former un carbocation secondaire (premier produit)
- au milieu, et former un carbocation primaire (deuxième produit)

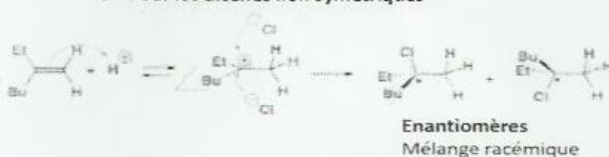
On sait que les **carbocations secondaires** sont **plus (+) stables** que les carbocations **primaires**.



Sur le **profil thermodynamique** de la réaction, on remarque que l'énergie d'activation pour atteindre l'**intermédiaire le plus stable** sera **inférieure** à l'énergie d'activation qu'il faudra fournir pour former l'**intermédiaire le moins stable**. Une fois que celui-ci est formé majoritairement, on a l'attaque de l'halogénure sur le carbocation. On se rend compte que l'énergie des **deux produits** est **équivalente** ; l'étape **déterminante** pour la régiosélectivité repose sur la **formation** de l'**intermédiaire réactionnel** +++.

L'énergie d'activation de la formation du **carbocation** dicte le passage **vers une forme plutôt que l'autre** (=régiosélectivité). Ce résultat est dû au **contrôle cinétique** lié à l'énergie d'activation. D'après le **postulat de Hammond**, plus l'intermédiaire réactionnel (*ici le carbocation*) est **stable**, **plus** sa **vitesse** de sa formation sera élevée.

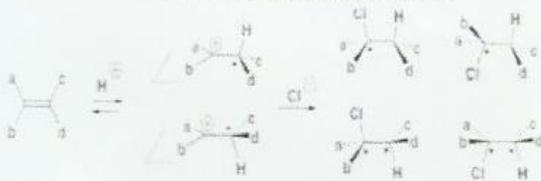
↓ Pour les **alcènes non symétriques**



1^{ère} étape : On cherche à **former le carbocation le + stable** (règle de Markovnikov). Ici, il correspond au C^+ le plus substitué (absence d'effets mésomères) (ndlr on avait ici le choix entre un carbocation tertiaire vs un carbocation primaire) Il faudra alors additionner le H du côté le moins substitué.

2^{ème} étape : attaque **équiprobable** du chlore sur les deux côtés du plan → formation du mélange racémique (car un seul C^+)

Alcènes avec 4 groupements différents



1^{ère} étape : Formation du **carbocation le + stable** (ici du côté de ab)

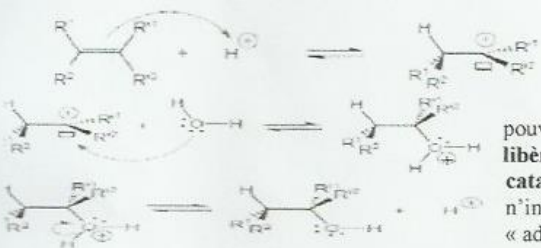
2^{ème} étape : On va pouvoir avoir une attaque du Cl et du H par le haut ou par le bas de manière **équiprobable**. On obtiendra au final **4 stéréoisomères** si et seulement si la **régiosélectivité de formation du carbocation est totale** (pas d'ambiguïté à notre niveau, HP ☺)

NB : le fait de passer par un **intermédiaire plan** rendra la région **ni stéréosélective, ni stéréospécifique +++**.
 → La réaction d'addition des HX est **REGIOSELECTIVE, NON STEREOSPECIFIQUE et NON STEREOSELECTIVE ++**

3. Addition d'eau en milieu acide (= hydratation)

Avec les acides autres que HX (ex H₂SO₄).

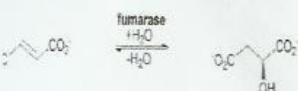
H₂SO₄ → H⁺ + HSO₄⁻ L'ion HSO₄⁻, contrairement à X⁻, n'est **pas** nucléophile. Ces acides sont **forcément dilués dans de l'eau**



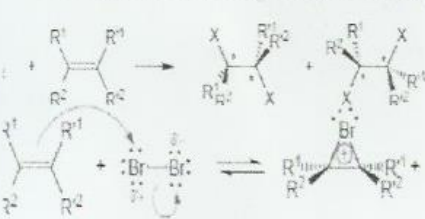
1^{ère} étape : formation du **carbocation le + stable** (respect de la règle de **Markovnikov**) avec ce problème de **régiosélectivité**.

2^{ème} étape : L'eau joue le rôle de **nucléophile**. On va pouvoir **attaquer** le carbocation. L'eau deviendra **protonée** et **libèrera son H⁺** pour **former un alcool** et régénérer un **proton catalyseur** (on était sous **catalyse acide**). Au final, le H⁺ n'intervient pas dans l'**équation réactionnelle** c'est une « addition d'eau »

Ces réactions peuvent aussi se faire dans notre organisme notamment avec la fumarase ou fumarate hydratase qui permet d'additionner des molécules d'eau sur des alcènes en milieu biologique, en catalysant la réaction de fumarate en L-malate. L'enzyme est présente dans les mitochondries et intervient dans le cycle de Krebs #bioch. *Le fumarate entre dans le site actif de l'enzyme. A ce niveau, un AA piège un proton. L'eau, présente dans le site actif, attaque la double liaison et un autre AA donne son proton pour former le malate.*



4. Addition des dibalogènes X₂ (=dihalogénéation)



Cette réaction est **totale** avec Br₂ et Cl₂ et **incomplète** avec I₂. La molécule X₂ n'est **pas polarisée** (les deux atomes ont la même électronégativité). Néanmoins, à l'**approche** d'une double liaison (riche en électrons), il va y avoir **induction d'une polarisation** (cf cours 3 et ses inductions de Van Der Waals, plus précisément de Debye) de la liaison X-X.

Un centre électrophile et nucléophile apparaissent : la **double liaison** peut alors **attaquer** le Br **électrophile** avec libération d'un Br⁻

La particularité des additions X₂ est l'**absence** de **carbocation** formé ++. On forme un **ion ponté** (ici le bromonium) car l'atome de Br est suffisamment **volumineux** pour qu'il y ait un **recouvrement orbitalaire** favorable entre les orbitales vacantes générées par le carbocation et l'atome de Br. Avec l'**ion ponté** on a la **délocalisation** de la **charge** qui forme un système beaucoup **plus stable thermodynamiquement** qu'avec le carbocation d'origine, présent très transitoirement.

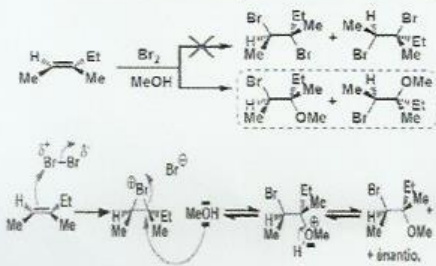


L'attaque du X sur la double liaison pourra se faire sur le dessus ou le dessous de manière **équiprobable**. La formation de l'**ion ponté** aura son importance pour la **stéréosélectivité** de la réaction. Du fait de l'**encombrement** généré par l'ion ponté, on va avoir une **attaque en anti** de l'espèce restante en solution (ici Br⁻).



On a potentiellement 4 produits similaires deux à deux : l'attaque en anti des ions pontés a et b aboutit à **deux produits en mélange racémique**.
 → La réaction est **stéréosélective** (on n'a pas de diastéréoisomères mais que des **énantiomères**) ET **stéréospécifique** due à la **transaddition** (en **anti**).

A. Modification en présence de solvants protiques



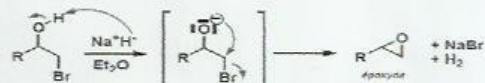
En présence de solvants **protiques** (H₂O, ROH...), la réactivité des X₂ **varie** puisque **ces solvants** présentent un caractère **nucléophile** pouvant entrer en compétition avec le X⁻ dans la seconde étape.
 Au lieu d'avoir une dihalogénéation, on aura une monohalogénéation et une addition du solvant **sans le H**.
 1^{ère} étape : Polarisation de la liaison Br-Br → attaque de la liaison sur le Br → formation de l'ion **ponté**
 2^{ème} étape : **Même si** le solvant est bien **moins nucléophile** que Br⁻, il va réagir **préférentiellement** lors de la **seconde étape** car il est en **excès** dans le milieu. Le solvant ouvre l'ion ponté, s'additionne en **anti** et relâche un H pour que l'O puisse garder ses dnI

Ces conditions permettent de former des :

- **halogénoalcools** ou **halogénohydrine** en présence d'eau, utiles pour former des **époxydes**
- **halogénoéthers** en présence d'alcool

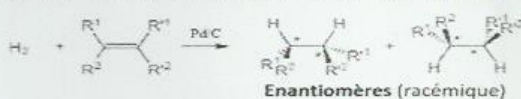
Formation d'un époxyde à l'aide d'un halogénoalcool :

L'**alcoolate** est formé à l'aide d'une **base forte NaH** qui est capable d'**arracher** les **protons** d'un **alcool**. Cet alcoolate pourra alors jouer le rôle de **nucléophile** ou de **base ++**. Il va faire une substitution nucléophile **intramoléculaire** pour former un **époxyde** (important dans la synthèse organique).



5. Hydrogénation catalytique des alcènes

De manière générale, les **additions de H₂** (=dihydrogène) sont **thermodynamiquement favorisées** : on obtient des **produits plus (+) stables** que les **réactifs** d'origine. Cette réaction ne peut se faire **qu'en présence de catalyseurs** : pas de catalyseur, pas de dihydrogénation ++



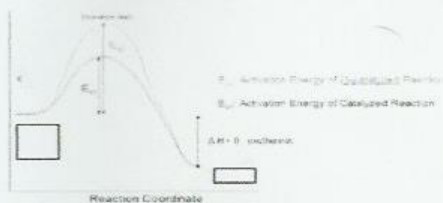
La **dihydrogénation** n'est **pas stéréospécifique** car on obtient des **énantiomères** en mélange racémique mais elle **peut** être **régiosélective** avec des changements de pression et est **stéréosélective** dans la mesure où

l'addition est en **SYN** (les deux H s'additionnent du même côté de l'alcène) ++++

Les **principaux catalyseurs** utilisés pour faire cette réaction sont des **métaux** comme le **Palladium sur Charbon (Pd/C)** (++), le **Nickel de Raney (Ni-Ra)** et le **dioxyde de platine (PtO₂)**.

C'est une catalyse **hétérogène** : les catalyseurs ne sont **pas solubles** dans le milieu.

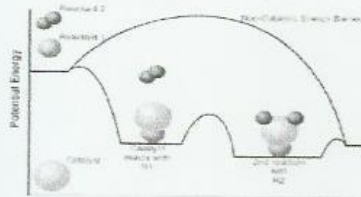
A. Recap sur la catalyse



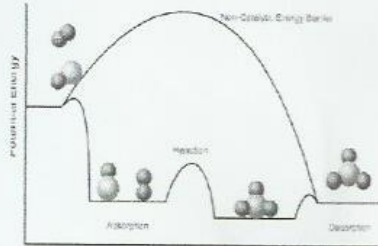
Principe de la catalyse : **abaisse** l'énergie d'activation et permet à la réaction de **se faire** ou d'avoir lieu plus (+) **facilement**.

Le catalyseur est **homogène** lorsqu'il ne forme qu'une **seule phase** avec les **réactifs** (→ soluble dans le solvant).

Le catalyseur est **hétérogène** lorsqu'il se trouve dans une **autre phase** que les **réactifs** (→ **non** soluble dans le solvant).



❖ **En catalyse homogène** (ex quand on a deux réactifs) : un des réactifs réagit avec le catalyseur, se modifie légèrement → baisse de l'énergie du système car on obtient un **intermédiaire plus stable** puis arrive le deuxième réactif qui réagit avec le complexe (formé avec le premier produit et le catalyseur) → libération du catalyseur et formation du produit (youpiii)



❖ **En catalyse hétérogène :**

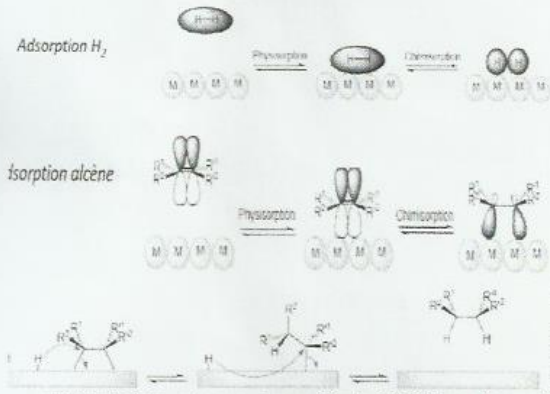
1^{ère} étape : **aD**sorption des réactifs sur le catalyseur qui abaisse l'énergie d'activation. Cette réaction se fait à la **surface du catalyseur**.
2^{ème} étape : **F**ormation, **D**ésorption et libération du produit

NB : aDsortion ≠ aBsortion

Adsorption → liaison à la **surface** +++++, (une sorte d'accolement : pensez à se prendre une « tarte dans la figure »)

Absorption → à l'intérieur (on mange la tarte) quand faire de l'orga avec l'oppium

B Retour sur l'hydrogénation des alcènes



L'addition de H₂ se fait par un mécanisme de **d'aD**sortion en deux temps :

1. Le H₂ va se fixer à la **surface** du métal (catalyseur) dans un procédé de **physisorption** par interaction entre le métal et le H₂

2. Séparation de la liaison H-H avec aDsortion des atomes d'H à la **surface** du métal → **chimisorption**

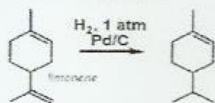
En parallèle, l'**alcène** va interagir avec le **métal** → procédé physique : **physisorption** puis affaiblissement de la double liaison → procédé chimique : **chimisorption**.

Lorsque ces deux espèces adsorbées se retrouvent à **proximité**, la réaction va pouvoir se faire car on a un H « activé » et une liaison fragilisée. Cette dihydrogénation se faisant à la **surface** d'une **plaque de métal**, les H ne

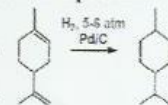
peuvent alors entrer sur la molécule **QUE** du **même côté** de la liaison : attaque en **syn** +++++

A cause de la **faible solubilité** de H₂ dans les solvants, on ne peut **PAS FAIRE L'ADDITION DE H₂ SANS CATALYSEUR** +++++ même si la pression en H₂ est élevée.

La réaction d'hydrogénation est **sensible** à l'**encombrement stérique**. La **nature** de la **double liaison** de l'alcène va influencer son **approche** sur le métal : **plus** l'alcène est **substitué**, plus il va demander une **pression en H₂ élevée**. +++



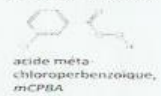
← En présence de H₂ à pression atmosphérique (1 atm) et de catalyseur, on a qu'une hydrogénation de la double liaison disubstituée (en bas). Si on veut hydrogéner **toute** la molécule **dont** la liaison **trisubstituée**, → il faudra **augmenter la pression**.



Selon les **conditions opératoires**, on peut sélectionner le type de liaisons que l'on veut viser : l'hydrogénation **peut** alors être une réaction **régiosélective**.

Pour rompre une liaison **disubstituée**, la **pression** **peut** être **INFERIEURE** à 5 atm ++
trisubstituée, la **pression** **doit** être **SUPERIEURE** à 5 atm ++

6. Oxydation des alcènes pour former des époxydes (=époxydation)



La **fragilité** du nuage électronique de la **double liaison (π)** va être **sensible** aux **agents oxydants**.

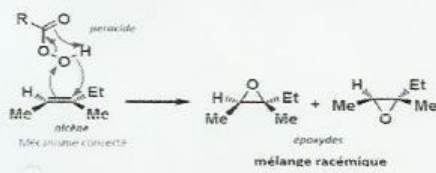
On peut **oxyder directement** les **double liaisons** en **époxydes** à l'aide de **peracides RCO₃H** voire de **peroxydes** (ROOR). Les peroxydes ont beaucoup plus tendance à être **explosifs** que les peracides.

Le **mCPBA** est le **peracide de référence** pour former des **époxydes** par **oxydation** des **alcènes**.



La **formation d'un époxyde** est une réaction d'**oxydoréduction** car il y a un transfert d'**électrons** entre les **deux espèces RCO₃H/RCO₂H** et **Epoxyde/Alcène**. C'est une réaction d'**oxydoréduction** car on change le **degré d'oxydation** de certains atomes dans le système.

Mécanisme concerté de la réaction :

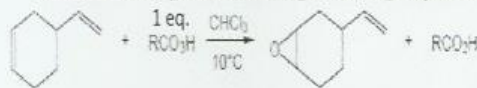


1^{ère} étape : La liaison OH attaquée, elle se rabat puis attaque de la double liaison sur l'oxygène → **transformation** du **peracide** en **acide (RCOOH)** et de l'**alcène** en **époxyde**.

La **double liaison est plane** : l'attaque de l'oxygène/formation de l'époxyde sera **équiprobable** par le dessus ou par le dessous+++. On formera donc un **mélange racémique**. La **stéréochimie** de la **double liaison** est **conservée** lors de l'oxydation. Cette réaction

est **stéréosélective** (dans l'ex, le **méthyl** reste à l'avant et le **H** et l'**éthyl** à l'arrière pour les deux possibilités).

En fonction des conditions, la réaction **peut** être **régiosélective** si l'on fait face à deux doubles liaisons et que l'on **contrôle** les **quantités d'agents d'époxydation/peracides**.



En **défaut** d'agents **oxydants**, l'époxydation s'effectuera **préférentiellement** sur la double liaison la **plus (+) substituée** car elle possède **plus (+) d'électrons** et sera donc la **plus réactive**.

!! Le **H₂** s'additionnera **préférentiellement** à la double liaison la **moins** substituée (en condition atmosphérique normale + catalyseur) à cause de l'**encombrement stérique** alors que la **densité électronique** favorisera quant à elle l'**époxydation** sur la double liaison la **plus** substituée !!

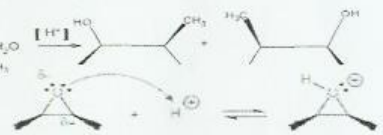


Les **époxydes** ne sont pas très utilisés pour faire des médicaments car ce sont des composés relativement **instables** dans le milieu **biologique**. Ils sont intéressants pour leur **réactivité** liée à leur **cycle à trois centres** qui vont les rendre très **sensibles**, notamment à l'**attaque nucléophile**.

7 Ouverture des époxydes

❖ En **milieu acide** (catalyse acide) bilan de la réaction →

1^{ère} étape (similaire aux alcools dans un milieu acide) : un des **dnl** de l'oxygène attaque le **H⁺** → « protonation de l'éther-oxyde » qui rend le centre électrophile encore **plus électrophile** pour **faciliter l'attaque nucléophile**

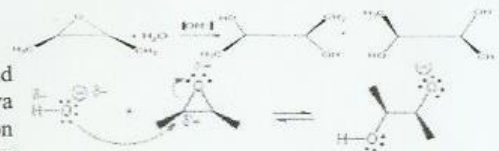


2^{ème} étape : **Substitution nucléophile S_N2** sur l'éther « activé » (=ether-oxyde) par l'**eau** sur l'un des deux carbones : Etape **cinétiquement déterminante** → formation de cet intermédiaire protoné.

3^{ème} étape : **Déprotonation** de l'alcool pour que O puisse reformer son **dnl** → libération de **H⁺** et formation d'un **diol**.

❖ En **milieu basique** (catalyse basique) bilan de la réaction →

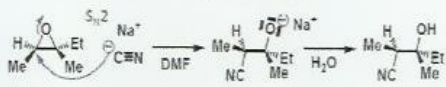
1^{ère} étape (cinétiquement déterminante) : En l'**absence d'H⁺**, on n'a **pas d'activation préalable** de l'**époxyde**. On aura quand même une **S_N2** grâce à **OH⁻** (nucléophile bien meilleur) qui va pouvoir **attaquer directement** l'époxyde. L'**eau** (moins bon nucléophile) ne pourra **pas** faire l'attaque nucléophile car le **centre électrophile** présent est **trop faible** sans activation préalable de l'époxyde.



S_N2 → Formation d'un alcoolate O⁻

2^{ème} étape : **Réaction acido-basique** : l'**alcoolate O⁻**, base forte va chercher à récupérer son proton en arrachant le proton de l'eau pour former le **diol** et régénérer la catalyse, l'ion hydroxyde (OH⁻).

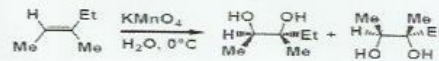
❖ Par des **nucléophiles forts**



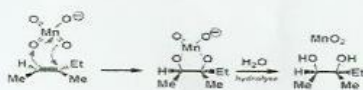
CN⁻ est un **bon nucléophile** qui peut, comme OH⁻, ouvrir l'époxyde.

De manière générale, l'ouverture des époxydes par de bons **nucléophiles** se fait sur le **carbone le moins substitué** (critère de cinétique) par un mécanisme de **S_N2**. (ndlr : le nucléophile attaque le C le moins substitué et laisse l'O sur le carbone le + substitué)

8. Oxydation des alcènes pour former des diols (=dihydroxylation)



Le **KMnO₄ à froid** (=permanganate de potassium), le **OsO₄** (=tetroxyde d'osmium) en présence d'un **réducteur Zn/HCl** sont des **oxydants** qui peuvent réaliser l'**oxydation** des **alcènes** pour former des **diols**.



Mécanisme de la réaction : L'**agent oxydant** (KMnO₄ à froid ou OsO₄ en conditions réductrices) attaque la **double liaison**. L'attaque se fait sur le dessus ou le dessous et forme deux intermédiaires **équiprobables** instables qui s'**hydrolysent** très **facilement** en présence d'**eau** pour former un **diol**.

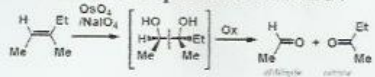
On parle de **syn dihydroxylation** car les **alcools** formés sont du **même côté** de la double liaison ++.

Le **KMnO₄ à froid et dilué** (avec de l'**eau**) est un agent **oxydant doux** +++++ : il va former les deux diols.

9. Coupure oxydante des alcènes : formation de dérivés carbonyles

Comparée aux liaisons C-C traditionnelles, la liaison **C-C** des diols peut être **coupée facilement** avec :

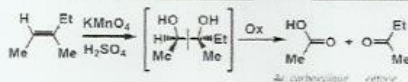
❖ **OsO₄ en présence de NaIO₄**



OsO₄ permet de former du **diol** et NaIO₄ va immédiatement cliver le diol sous forme **oxydante douce** ++ : création de l'**aldéhyde** et de la **cétone**.

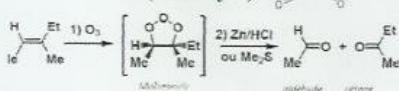
La **cétone** est un composé que l'on ne peut **pas oxyder davantage** ++, contrairement à l'**aldéhyde** qui **peut** être **oxydé en acide** ++. Cette oxydation dépendra de l'**agent oxydant** utilisé : s'il est **doux**, le clivage (qui forme l'aldéhyde et la cétone) ne **change pas**. S'il est **fort**, le clivage **change** : l'**aldéhyde s'oxyde en acide**. ++

❖ **KMnO₄ concentré et en milieu acide**



Agent oxydant **fort** ++ : il va **d'abord** y avoir la formation du **diol** avant de réaliser la **coupure oxydante**. L'**aldéhyde**, en présence de **KMnO₄ en milieu acide** s'oxyde encore une fois pour devenir un **acide carboxylique**.

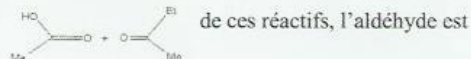
❖ **O₃ (ozonolyse)**



Coupure oxydante **douce** réalisée en **milieu réducteur** (Zn/HCl ou avec Me₂S). Cette coupure est **directe**, cad **sans** passage par un **diol**. L'**ozone** va s'**additionner** sur la double liaison et former un intermédiaire **instable**. En présence de **Zn/HCl** ou de **diméthylsulfure**

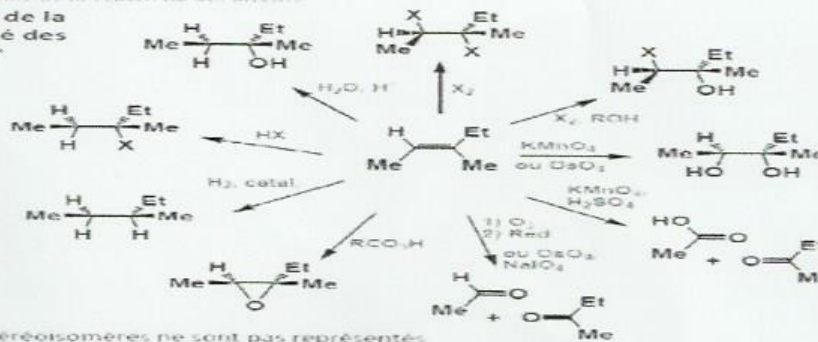
(Me₂S), l'intermédiaire se décompose en **aldéhyde** et en **cétone**. Cette oxydation ne peut se faire **qu'avec** la présence de **Zn/HCl** ou de **Me₂S** ++

L'**ozone** étant un **oxydant puissant**, en l'**absence** **suroxydé** et se transforme en **acide carboxylique**.



+++ En milieu **réducteur** (Zn/HCl ou Me₂S), l'**ozonolyse** s'arrête à l'**aldéhyde** et la **cétone**
 +++ En condition **oxydante** (∅Zn/HCl ou Me₂S), l'**ozonolyse** **continue** jusqu'à l'**acide carboxylique** (si l'alcène n'est pas disubstitué de ce côté-là) et la **cétone** +++++

10. Résumé de la réactivité des alcènes
Résumé de la réactivité des alcènes*



A partir d'une double liaison, on peut faire pas mal de réactions. Les doubles liaisons ont une importance capitale en chimie organique.

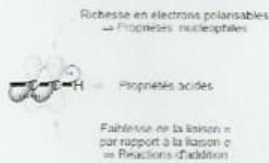
* Les diastéréoisomères ne sont pas représentés

11. La catalyse enzymatique

Le principe des catalyses **enzymatiques** est le même que les catalyses **chimiques**. Interaction substrat-enzyme → liaison du substrat au site actif de l'enzyme → formation du complexe enzyme substrat qui aboutit à la **diminution de l'énergie d'activation et de l'état de transition**. Les cytochromes P-450 époxygénases : hémoprotéines (hème jouant le rôle de catalyseur) intervenant dans des réactions d'oxydoréduction de métabolites xénobiotiques.

III Alcynes

Les **alcynes** sont formés d'une **triple liaison** encore plus (·) **courte** que la double liaison. La **liaison π** est plus stable dans un **alcyne** que dans un alcène du fait du **recouvrement latéral plus important** : deux p pures sur chaque carbone conduisent à ce **double système de conjugaison** qui lui assure sa **robustesse**.



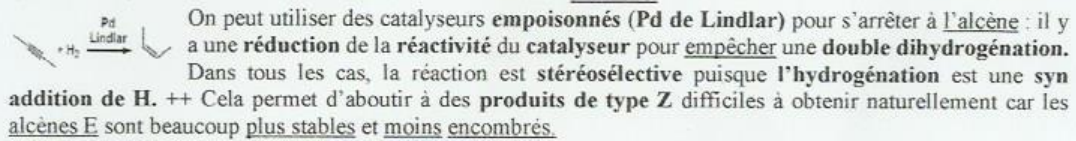
Sa richesse en électrons polarisables → **propriétés nucléophiles**

Le H de l'**alcyne terminal** présente des **propriétés acides** pouvant être **arraché** par une **base forte** (impossible à faire avec les **alcènes**)

Sa faiblesse de la liaison π comparée à σ → **réactions d'addition**

1. Réaction de dihydrogénation

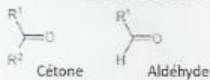
Elle caractérise la **dihydrogénation de complète** lorsque l'on passe de l'**alcyne** à l'**alcane** en présence de catalyseur (Pd/C). Elle est **incomplète** quand on part de l'**alcyne** et arrive à l'**alcène**.



Il reste dix minutes de cours et le prof choisit de nous faire commencer une nouvelle leçon...

Dérivés carbonyles : aldéhydes et cétones

I. Caractéristiques générales



Les dérivés carbonyles possèdent aussi des doubles liaisons. Ils ont comme **groupement** un **carbonyle** (C=O) et ont pour **fonction cétone** ou **aldéhyde** (et les esters et les acides). La **géométrie** de C=O est **plane** (sp²).